

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C30B 29/16, H01L 21/363</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/22202</p> <p>(43) 国際公開日 2000年4月20日(20.04.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05581</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月8日(08.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/287966 1998年10月9日(09.10.98)</p> <p>(71) 出願人 ; および (72) 発明者 吉田 博(YOSHIDA, Hiroshi)[JP/JP] 〒666-0111 兵庫県川西市大和東2-82-4 Hyogo, (JP) 山本哲也(YAMAMOTO, Tetsuya)[JP/JP] 〒780-0802 高知県高知市丸池町1-1-21-B-102 Kochi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 森 哲也, 外(MORI, Tetsuya et al.) 〒101-0045 東京都千代田区神田鍛冶町三丁目7番地 村木ビル8階 日栄国際特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: p-TYPE ZnO SINGLE CRYSTAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 p型ZnO単結晶およびその製造方法</p> <div data-bbox="425 1239 1205 1692"> <p>A... GASEOUS ATOMS</p> </div> <p>(57) Abstract A p-type ZnO single crystal having a low resistance; and a method for producing the p-type ZnO single crystal, which comprises providing a substrate (2) in a vacuum chamber (1) and supplying, to the substrate (2), gaseous atoms of Zn, O, N (p-type dopant) and Ga (n-type dopant) in a manner wherein the feeds of N and Ga are controlled so that the ratio of N:Ga in a crystal is 2:1, to thereby grow a p-type ZnO single crystal containing N and Ga.</p>		

(57)要約

低抵抗のp型ZnO単結晶を得る。

真空チャンバ(1)内に基板(2)を設置し、この基板(2)に対して、ZnとOとN(p型ドーパント)とGa(n型ドーパント)の各原子状ガスを供給する。結晶内でN:Ga=2:1となるように、NとGaの流量を制御することにより、基板(2)の上に、NとGaを含むp型ZnOの単結晶を成長させる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FJ	フィジー	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BJ	ベナン	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BR	ブラジル	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
CA	カナダ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CI	コートジボワール	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CN	中国	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CR	コスタ・リカ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CU	キューバ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CY	キプロス	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CZ	チェッコ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
DE	ドイツ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
		KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

p 型 Z n O 単結晶およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、抵抗率が $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ よりも低い p 型 Z n O 単結晶およびその製造方法に関する。

背景技術

10 従来より、不純物がドーピングされた Z n O（酸化亜鉛）の単結晶薄膜としては、n 型 Z n O 単結晶では低抵抗のもの（例えば、抵抗率が $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ よりも低いもの）が得られているが、p 型 Z n O 単結晶では高抵抗のもの（例えば、抵抗率が $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のもの）しか得られていない。

15 低抵抗の p 型 Z n O 単結晶薄膜が合成できれば、低抵抗の n 型単結晶 Z n O 薄膜と組み合わせることにより、注入型発光ダイオード、半導体レーザ、および太陽電池等として、低抵抗な半導体デバイスの作製が可能になる。例えば、高密度記録や大量情報の伝達のために、紫外領域での発振が可能な半導体レーザダイオードが必要とされているが、このレーザダイオードを Z n O で作製することができるようになる。

低抵抗の n 型 Z n O 単結晶は、従来より、B（ホウ素）、Al（アルミニウム）、Ga（ガリウム）、もしくは In（インジウム）をドーピングすることによって、容易に作製されている。しかしながら、p 型 Z n O 単結晶については、高抵抗のものしか報告されていない。

25 p 型 Z n O 単結晶については、例えば、第 59 回応用物理学会での山梨大学工学部春日研究室からの報告がある（講演番号 17 p - Y M - 8

, Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (1 Nov. 1997) vol. 36, No. 11A, p. 1453)。このp型ZnO単結晶は、N（窒素）をドーピングすることによって得られたものである。得られたp型ZnO薄膜
5 の抵抗率は $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ と高く、実用的なものではない。また、このp型ZnO単結晶は、アニール後に電気伝導型がp型からn型へ反転する等の問題があり、実験の再現性も良好ではない。

特開平10-53497号公報には、ZnOと同じII-VI化合物半導体であるZnSe（セレン化亜鉛）に関して、低抵抗のp型ZnSe単
10 結晶を得るための方法が記載されている。この方法では、ZnSe中のNの溶解度を 10^{18}cm^{-3} 以上に増大させるために、n型ドーパントであるIn（インジウム）をNと共にドーピングしている。しかしながら、この方法をそのままZnOに適用しても、低抵抗のp型ZnO単結晶を得ることはできない。その理由を以下に述べる。

15 第1に、ZnSeとZnOは同じII-VI化合物半導体ではあるが、結晶構造が異なる。ZnSeは閃亜鉛鉱型であるが、ZnOはウルツ鉱型である。これに伴って、p型ドーパントのドーピング特性が異なる。ZnSeに対するNの溶解度は 10^{18}cm^{-3} 程度であるが、ZnOに対するNの溶解度は 10^{17}cm^{-3} にも満たない。

20 また、ZnSeに対するLi（リチウム）の溶解度は小さく、LiはZnSeの結晶内では不安定であるのに対して、ZnOに対するLiの溶解度は10%に近いことが報告されている（北海道大学小野寺毅助教授、大阪大学田畑仁助教授等による）。ただし、Liをp型ドーパントとして含むp型ZnO単結晶としては、絶縁物しか得られていない。

25 第2に、SeとOの大きさの違いから、p型ドーパントであるNとn型ドーパントであるInを共にドーピングした場合の結晶の安定性が異

なる。ZnSeの場合には、置換対象であるSe原子の原子半径がN原子より大きい。ZnOの場合には、置換対象であるO原子の原子半径がN原子とほとんど同じ大きさである。また、In原子の原子半径は、置換対象であるZn原子よりも15%ほど大きい。

- 5 したがって、ZnSeにNとInを共にドーピングした場合には、Zn原子より大きなIn原子がZn原子の位置に入る（Zn原子と置換される）と共に、Se原子より小さいN原子がSe原子の位置に入る（Se原子と置換される）ため、ZnSeの結晶格子は安定する。

- 10 これに対して、ZnOにNとInを共にドーピングした場合には、O原子とほとんど同じ大きさのN原子がO原子の位置に入る（O原子と置換される）ため、Zn原子の位置に入った（Zn原子と置換された）、Zn原子より大きなIn原子の周辺が膨張して、ZnOの結晶格子が大きく歪む。これに伴って、歪により増大するエネルギーを減少させるために、密度を減少させようとして酸素が抜ける。この酸素が抜けた部分
- 15 を「酸素空孔」と称する。この現象によって結晶性が悪化する。

- 20 これに伴い、格子点にある元素の配列の秩序性に乱れが生じるため、キャリアが生成しても、このキャリアは結晶内でドーパントや酸素空孔によってばらばらに散乱される。その結果、ZnOに対してNとInが共にドーピングされたとしても、このp型ZnOの電気抵抗は高いもの
- 25 となる。加えて、酸素空孔は陰イオン元素の抜けであるため、酸素空孔が生じることによって電子過剰の状態が誘導されて、n型化が生じる恐れもある。

- 30 以上説明したように、ZnOについてはZnSeとは異なるドーピング技術が必要であり、p型ドーパントをZnO内に取り込み、さらに安定化させる新規なドーピング法の開発が望まれていた。
- 25 本発明は、例えば抵抗率が $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ よりも小さい、低抵抗p型

ZnO単結晶を提供することを課題とする。

発明の開示

本発明は、酸化亜鉛（ZnO）の単結晶中に、窒素（N）からなるp
5 型ドーパントと、ホウ素（B）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、および水素（H）のいずれか一つ以上からなるn型ドーパントとが含まれていることを特徴とするp型ZnO単結晶を提供する。

このp型ZnO単結晶は、窒素（N）からなるp型ドーパントと、ホウ素（B）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、および水素（
10 H）のいずれか一つ以上からなるn型ドーパントとを、p型ドーパント濃度がn型ドーパント濃度より高くなるようにドーピングすることにより製造される。

このドーピング技術により低抵抗のp型ZnO単結晶が得られるメカニズムを、以下に説明する。

15 ZnOは、硬い塩基（電子対供与体）であるOと、中間的な（硬くも軟らかくもない）酸（電子対受容体）であるZnとが結合されたものである。そのため、本発明では、硬い塩基であるOを置換するp型ドーパントとして、硬い塩基として作用する元素（硬い塩基性元素）であるN
20 酸として作用する元素（硬い酸性元素）であるB、Al、Ga、およびHを選択した。

硬い塩基性元素は、電気陰性度が大きく分極され難い、小さな元素である。硬い酸性元素は、容易に分極されにくい電子雲を有する元素であり、小さくて電荷の高い陽イオン等がこれに含まれる。H S A B原理（
25 Principle of Hard and Soft Acids and Bases）として知られているように、硬い塩基性元素は硬い酸性元素と化学反応を起こして安定的な化

化合物を形成し易い。

本発明では、このH S A B原理に則って、Z n Oに対して硬い塩基性元素（p型ドーパント）と硬い酸性元素（n型ドーパント）とを共にドーピングすることにより、p型ドーパントとn型ドーパントとの化学反応が生じて、両ドーパントがZ n O結晶中に取り込まれ易くなるとともに、Z n O結晶中に取り込まれた両ドーパントはZ n O結晶中で化学的に安定に存在するようになる。さらに、B、A l、G a、およびHの原子半径はZ nとほぼ同じか小さいため、前述の酸素空孔が生じ難くなることによって結晶格子が安定する作用も得られる。

1 0 なお、V I B族元素でO（酸素）以外の塩基性元素としては、S（硫黄）、S e（セレン）、T e（テルル）が挙げられるが、これらはいずれも、軟らかい塩基性元素である。したがって、特開平1 0 - 5 3 4 9 7号公報に記載の方法では、軟らかい塩基であるS eを置換するp型ドーパントとして、硬い塩基性元素であるNを選択していることになる。この方法では、単独でのドーピングの際にNの溶解度が比較的高いという理由で、p型ドーパントとしてNを選択している。すなわち、この方法におけるNの選択は、本発明のようにH S A B原理に則った選択ではない。

2 0 上述のように、結晶中にドナー（n型ドーパント）とアクセプター（p型ドーパント）とが化学的に安定した状態で存在すると、ドナーとアクセプターは近傍に位置するようになって両者間に相互作用が生じる。この相互作用によって、バンドギャップ内に結合状態準位および反結合状態準位が形成される。すなわち、バンドギャップ内で、ドナーのエネルギー準位は伝導帯側に移動し、アクセプターのエネルギー準位は価電子帯側に移動する。その結果、p型ドーパントを単独でドーピングする場合と比較して、アクセプター準位およびドナー準位が浅くなるため、

熱で励起されるキャリアが増大する。

- また、p型ドーパントを単独でドーピングする場合には、ドーパントを中心とした100 Å以上の範囲にドーパントによるキャリアの散乱や束縛が生じる。これに対して、p型ドーパントをn型ドーパントと共に
- 5 ドーピングすることにより、アクセプターの近傍に反対符号のドナーが存在するため、ドーパントの影響が及ぶ範囲が数十Å以下に短くなる。その結果、キャリアの平均自由行程が増大するため、抵抗が著しく低くなる。すなわち、p型ドーパントを高濃度まで安定にドーピングすることが可能となる。

- 10 本発明はまた、酸化亜鉛（ZnO）の単結晶中に、炭素（C）からなるp型ドーパントと、ホウ素（B）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、および水素（H）のいずれか一つ以上からなるn型ドーパントとが含まれていることを特徴とするp型ZnO単結晶を提供する。

- このp型ZnO単結晶は、炭素（C）からなるp型ドーパントと、ホ
- 15 ウ素（B）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、および水素（H）のいずれか一つ以上からなるn型ドーパントとを、p型ドーパント濃度がn型ドーパント濃度より高くなるようにドーピングすることにより製造される。この製造方法において、亜鉛（Zn）を酸素（O）よりも過剰に供給することが好ましい。

- 20 このドーピング技術により低抵抗のp型ZnO単結晶が得られるメカニズムを、以下に説明する。

- CはIVB族元素で唯一の塩基性元素であり、同じ塩基性元素であるOと置換するので、ZnOのp型ドーパントとなり得る。ただし、Cは中間的な（硬くも軟らかくもない）塩基性元素である。このCと共に、n
- 25 型ドーパントとして硬い塩基性元素であるB、Al、Ga、またはHをドーピングすると、これらの元素とCとの化学結合性が不安定であるた

め、Znが抜け易くなる。そして、このZnが抜けて生じた空孔にCが入る現象が生じる。すなわち、Cは中間的な酸であるZnと置換され易い状態にある。この置換は、Cがn型ドーパントとして作用することを意味する。

- 5 これにより、Cと共にB、Al、Ga、またはHがドーピングされたZnOは、結晶性が不安定であるとともに、結晶内で、n型ドーパントとして作用するCによってp型ドーパントとして作用するCが相殺される現象が生じる。

そのため、このドーピング技術でp型ZnO単結晶を製造する際には、

- 10 亜鉛（Zn）を酸素（O）よりも過剰に供給することが好ましい。これにより、中間的な元素同士であるZnとCの化学結合が生じて、CがZnを置換することが防止される。その結果、Cと共にB、Al、Ga、またはHがドーピングされたZnOの結晶性が安定するとともに、この結晶内でCはp型ドーパントとしてのみ作用するため、n型ドーパント
- 15 をCと共にドーピングすることで得られる効果（低抵抗化）の度合いが大きくなる。

本発明はまた、酸化亜鉛（ZnO）の単結晶中に、炭素（C）からなるp型ドーパントと、インジウム（In）からなるn型ドーパントとが含まれていることを特徴とするp型ZnO単結晶を提供する。

- 20 このp型ZnO単結晶は、炭素（C）からなるp型ドーパントと、インジウム（In）からなるn型ドーパントとを、p型ドーパント濃度がn型ドーパント濃度より高くなるようにドーピングすることにより製造される。この製造方法において、亜鉛（Zn）を酸素（O）よりも過剰に供給することが好ましい。

- 25 このドーピング技術により低抵抗のp型ZnO単結晶が得られるメカニズムを、以下に説明する。

CはIV B族元素で唯一の塩基性元素であり、同じ塩基性元素であるOと置換するので、ZnOのp型ドーパントとなり得る。ただし、Cは中間的な（硬くも軟らかくもない）塩基性元素である。本発明では、H S A B原理に則って、Cと共に、n型ドーパントとして中間的な酸性元素であるInをドーピングすることにより、p型ドーパントとn型ドーパントとの化学反応が生じて、両ドーパントがZnO結晶中に取り込まれ易くなる。

ただし、中間的な塩基性元素であるCは、硬い塩基性元素Oと置換するだけでなく、中間的な酸であるZnとも置換され易く、このZnとの置換が結晶性を悪化させる原因となる。そのため、このドーピング技術でp型ZnO単結晶を製造する際には、亜鉛（Zn）を酸素（O）よりも過剰に供給することが好ましい。これにより、中間的な元素同士であるZnとCの化学結合が生じるため、CがZnを置換することが防止される。

その結果、Cと共にInがドーピングされたZnOの結晶性が安定するため、n型ドーパントをCと共にドーピングすることで得られる効果（低抵抗化）の度合が大きくなる。

本発明のp型ZnO単結晶の製造方法では、p型ドーパントおよびn型ドーパントを、p型ドーパント濃度がn型ドーパント濃度の1.5倍以上5倍以下となるようにドーピングすることが好ましい。p型ドーパント濃度がn型ドーパント濃度の2倍となるようにドーピングすることがより好ましい。その理由を以下に述べる。

隣り合う3つのn型ドーパントの近傍に4つのp型ドーパントが配位されると、n型ドーパントから放出される過剰な電子同士の反発力により、結晶格子が不安定になってエネルギー損失が生じる。この場合、p型ドーパント濃度はn型ドーパント濃度の約1.3倍である。

- これに対して、p型ドーパント濃度がn型ドーパント濃度の1.5倍以上となるようにドーピングすると、隣り合う2つのn型ドーパントの近傍に3つ以上のp型ドーパントが配位される。この場合には、n型ドーパント同士の反発力が小さくなるため、結晶格子が安定になってエネルギー損失が防止される。

また、n型ドーパントの近傍にn型ドーパントの5倍よりも多い数のp型ドーパントが配位されていると、p型ドーパント間のクーロン斥力が著しく強くなって、p型ドーパントが析出する恐れがあるため好ましくない。

- 10 本発明のp型ZnO単結晶の製造方法の実施態様としては、亜鉛（Zn）および酸素（O）とp型ドーパントおよびn型ドーパントとを同時に供給することにより、半導体基板上に、p型ドーパントとn型ドーパントとを含有する酸化亜鉛（ZnO）の単結晶を成長させる方法が挙げられる。
- 15 亜鉛（Zn）および酸素（O）とp型ドーパントおよびn型ドーパントとを同時に供給する方法としては、MOCVD（Metal Organic Chemical Vapor Deposition）法や、MBE（Molecular Beam Epitaxy）法等が挙げられる。MOCVD法の場合には、十分な酸素プラズマ下で成膜を行う。

本発明のp型ZnO単結晶の製造方法において、p型ドーパントおよび／またはn型ドーパントを、ラジオ波、レーザービーム、X線、または電子線で電子励起することにより原子状で供給することが好ましい。

- 25 本発明のp型ZnO単結晶の製造方法において、p型ドーパントのドーピングとn型ドーパントのドーピングは、同時に行ってもよいし、時間をずらして行ってもよいが、同時に行うことが好ましい。

本発明のp型ZnO単結晶の製造方法は、半導体基板上に、p型ドーパントとn型ドーパントとを含有する酸化亜鉛（ZnO）の単結晶を成長させた後、冷却し、さらに高温で電場をかけながら熱処理する工程を有することが好ましい。この工程により、空気中の水分等から自然に結晶内に取り込まれる水素を、不働態化して結晶外に除去することができる。

図面の簡単な説明

図1は、MBE法で基板上にp型ZnO単結晶薄膜を形成させる際に使用する、真空チャンバの内部を示す概略構成図である。

図2は、p型ドーパントであるNとn型ドーパントであるGaとが、 $N:Ga = 2:1$ でZnO結晶中にドーピングされた状態の結晶構造を示す図である。この結晶構造は、第1原理バンド構造計算法を用いて決定した。

15

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態として、分子線エピタキシャル成長法（MBE）法により、基板上にp型ZnO単結晶薄膜を形成する方法について説明する。

20 [実施例1]

MBE法を用いて、Zn、O、N（p型ドーパント）、およびGa（n型ドーパント）を同時に供給することにより、半導体基板上に、NとGaを含有するZnOの単結晶を成長させた。図1は、この時に使用する、真空チャンバ1の内部を示す概略構成図である。この真空チャンバ1内の真空度を 10^{-8} Torrに維持し、この真空チャンバ1内に基板2を設置する。この基板2に対して、ZnとOとNとGaの各原子状ガスを

供給する。

Znの流量は 10^{-4} Torr、Oの流量は 10^{-4} Torr、Gaの流量は 10^{-7} Torr、Nの流量は 5×10^{-7} Torrとし、これらを同時に基板2上に流しながら、 $350^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ の各温度でp型ZnOの単結晶をエピ
5 タキシャル成長させる。ここで、ZnとOの供給量は1:1となるようにした。また、結晶内での存在比が $N:Ga = 2:1$ となるように、NとGaを $N:Ga = 5:1$ で供給した。

Znとしては、純度99.99999%の固体原料をヒータ加熱により原子状にしたものを用いる。Oとしては、RFラジカルセルにより活
10 性化された、純度99.9999%の原子状酸素を用いる。アクセプターとなるNとしては、RF(13.56MHz)励起型ラジカルビーム源によって発生させた窒素ラジカルを用いる。ドナーとなるGaとしては、分子状ガスにマイクロ波領域の電磁波を照射するか、単体セルを高
15 温に加熱することにより原子状にしたものを用いる。図1において、符号3はRF(高周波)コイルを、符号4はヒータを、符号5は単体セル(ガリウム源)を示す。

また、MBE法により、Zn、O、N(p型ドーパント)を同時に供給することにより、半導体基板上に、Nを含有するZnO単結晶を成長
20 させた。この場合の結晶成長条件は、Gaの流量を0とした以外は上記と同じである。

以上のようにして得られた各p型ZnO薄膜について、ホール濃度、ホール移動度、抵抗率を測定した。抵抗率は四探針法で測定した。その結果を表1に示す。表1で、「Ga、N」の欄はNとGaを共にドーピングした場合の結果を示し、「N」の欄はNを単独でドーピングした場
25 合の結果を示す。

表1から以下のことが分かる。結晶成長温度(基板温度)が高いほど

- ホール濃度が高い。NとGaを共にドーピングした場合には、Nの単独ドーピングの場合よりも、各結晶成長温度でのホール濃度が2桁以上高くなっている。NとGaを共にドーピングすることによって、ホール濃度が 1.0×10^{17} (個/cm³)以上のものが得られる。また、Nと
- 5 Gaを共にドーピングした場合のホール移動度は、Nの単独ドーピングの場合の数倍に大きくなっている。

- 抵抗率は、ホール濃度とホール移動度との積に反比例するため、この抵抗率の値は、NとGaを共にドーピングした場合の値が単独ドーピングの場合よりも2桁以上小さくなっている。NとGaを共にドーピング
- 10 することによって、抵抗率が $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満のものが得られる。また、NとGaを共にドーピングすることによって、結晶成長温度が 350°C と低い場合でも、ホール濃度が 1.0×10^{17} (個/cm³)と高く、抵抗率が $10 \Omega \cdot \text{cm}$ と低いp型ZnO単結晶薄膜が得られる。

- 図2は、p型ドーパント（アクセプター）であるNとn型ドーパント
- 15 （ドナー）であるGaとが、N:Ga=2:1でZnO結晶中にドーピングされた状態の結晶構造を示す図である。この結晶構造は、第1原理バンド構造計算法を用いて決定した。

- この図から分かるように、ZnO結晶中に、アクセプターであるNとともにドナーであるGaが入ることにより、NがZnO結晶中に安定的
- 20 に存在できるようになる。その結果、単独ドーピングの場合よりも高濃度にドーピングされたp型ZnO単結晶が得られることが確認された。なお、n型ドーパントとして、Gaの代わりにB、Al、またはHをドーピングした場合にも、上記と同様のことが言える。

[実施例2]

- 25 MBE法を用いて、Zn、O、C（p型ドーパント）、およびGa（n型ドーパント）を同時に供給することにより、半導体基板上に、Cと

Gaを含有するZnOの単結晶を成長させた。この場合も図1と同様の真空チャンバ1を使用し、Nに代えてCを用いた以外は実施例1と同様にして、350℃～650℃の各温度でp型ZnOの単結晶をエピタキシャル成長させた。

- 5 また、MBE法により、Zn、O、C（p型ドーパント）を同時に供給することにより、半導体基板上に、Nを含有するZnO単結晶を成長させた。この場合の結晶成長条件は、Gaの流量を0とした以外は上記と同じである。

〔実施例3〕

- 10 MBE法を用いて、Zn、O、C（p型ドーパント）、およびGa（n型ドーパント）を同時に供給することにより、半導体基板上に、CとGaを含有するZnOの単結晶を成長させた。この場合も図1と同様の真空チャンバ1を使用した。また、Nに代えてCを用いた点とZnをOよりも過剰に供給（供給量の比、Zn：O=3～4：1）した点以外は
- 15 実施例1と同様にして、350℃～650℃の各温度でp型ZnOの単結晶をエピタキシャル成長させた。

- 20 以上のようにして得られた実施例2および3の各p型ZnO薄膜について、ホール濃度、ホール移動度、抵抗率を測定した。抵抗率は四探針法で測定した。その結果を表2に示す。表2で、「Ga，C」の欄はCとGaを共にドーピングした場合の結果を示し、「C」の欄はCを単独でドーピングした場合の結果を示す。また、「Ga，C」の欄の上段はZnとOの供給量を同じにした実施例2の結果を示す。「Ga，C」の欄の下段はZnをOよりも過剰に供給した実施例3の結果を示す。

- 25 表2から以下のことが分かる。CとGaを共にドーピングした場合に
は、Cの単独ドーピングの場合よりも、各結晶成長温度でのホール濃度が2桁以上高くなっている。CとGaを共にドーピングした場合のホー

ル移動度は、Cの単独ドーピングの場合の10数倍～20倍に大きくなっている。抵抗率の値は、CとGaを共にドーピングした場合の値が単独ドーピングの場合よりも3桁程度小さくなっている。

また、CとGaを共にドーピングすることによって、結晶成長温度が
5 350℃と低い場合でも、抵抗率が100Ω・cm未満である低抵抗p型ZnO単結晶薄膜が得られる。さらに、ZnをOよりも過剰に供給することにより、ZnとOの供給量を同じにした場合よりも、高いホール濃度で低い抵抗率のp型ZnO単結晶薄膜が得られる。

なお、n型ドーパントとして、Gaの代わりにB、Al、またはH
10 ドーピングした場合にも、上記と同様のことが言える。

[実施例4]

MBE法を用いて、Zn、O、C（p型ドーパント）、およびIn（
n型ドーパント）を同時に供給することにより、半導体基板上に、Cと
Inを含有するZnOの単結晶を成長させた。この場合も図1と同様の
15 真空チャンバ1を使用し、Nに代えてCを用いた点とGaに代えてInを用いた点以外は実施例1と同様にして、350℃～650℃の各温度でp型ZnOの単結晶をエピタキシャル成長させた。

また、MBE法により、Zn、O、C（p型ドーパント）を同時に供給することにより、半導体基板上に、Cを含有するZnO単結晶を成長
20 させた。この場合の結晶成長条件は、Inの流量を0とした以外は上記と同じである。

[実施例5]

MBE法を用いて、Zn、O、C（p型ドーパント）、およびIn（
n型ドーパント）とを同時に供給することにより、半導体基板上に、C
25 とInを含有するZnOの単結晶を成長させた。この場合も図1と同様の真空チャンバ1を使用した。また、Nに代えてCを用いた点と、Ga

に代えてI nを用いた点と、Z nをOよりも過剰に供給（供給量の比、 $Z n : O = 2 \sim 4 : 1$ ）した点以外は、実施例1と同様にして、 $350^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ の各温度で、p型Z n Oの単結晶をエピタキシャル成長させた。

- 5 以上のようにして得られた実施例4および5の各p型Z n O薄膜について、ホール濃度、ホール移動度、抵抗率を測定した。抵抗率は四探針法で測定した。その結果を表3に示す。表3で、「I n, C」の欄はCとI nを共にドーピングした場合の結果を示し、「C」の欄はCを単独でドーピングした場合の結果を示す。また、「I n, C」の欄の上段は
- 10 Z nとOの供給量を同じにした実施例4の結果を示す。「I n, C」の欄の下段はZ nをOよりも過剰に供給した実施例5の結果を示す。

- 表3から以下のことが分かる。CとI nを共にドーピングした場合には、Cの単独ドーピングの場合よりも、各結晶成長温度でのホール濃度が2桁以上高くなっている。CとI nを共にドーピングした場合のホール
- 15 ル移動度は、Cの単独ドーピングの場合の20数倍～40倍に大きくなっている。抵抗率の値は、CとI nを共にドーピングした場合の値が単独ドーピングの場合よりも3桁程度小さくなっている。

- また、CとI nを共にドーピングし、且つZ nをOよりも過剰に供給することにより、結晶成長温度が 350°C と低い場合でも、抵抗率が1
- 20 $00\ \Omega \cdot \text{cm}$ 未満である低抵抗p型Z n O単結晶薄膜が得られる。さらに、Z nをOよりも過剰に供給することにより、Z nとOの供給量を同じにした場合よりも、高いホール濃度で低い抵抗率のp型Z n O単結晶薄膜が得られる。

- なお、Z n Oに対して、p型ドーパントとともに、磁性元素である遷
- 25 移金属（Mn、Fe、またはCo）をドーピングすることにより、磁性－半導体ハイブリッド機能素子を作製することができる。

表 1

基板 温度 (°C)	ホール濃度 (個/cm ³)		ホール移動度 (cm ² /V・s)		抵抗率 (Ω・cm)	
	Ga, N	N	Ga, N	N	Ga, N	N
350	1.0×10^{17}	1.0×10^{15}	75	10	10	150
400	4.0×10^{17}	1.5×10^{15}	90	14	3	120
450	8.5×10^{17}	2.8×10^{15}	100	25	0.5	110
600	2.0×10^{18}	1.0×10^{16}	110	35	0.08	100

表 2

基板 温度 (°C)	ホール濃度 (個/cm ³)		ホール移動度 (cm ² /V・s)		抵抗率 (Ω・cm)	
	Ga, C	C	Ga, C	C	Ga, C	C
	+Zn過剰		+Zn過剰		+Zn過剰	
350	7.5×10^{16}	9.0×10^{13}	8.0	0.4	95	85000
	9.8×10^{16}		8.2		65	
400	1.5×10^{17}	1.2×10^{14}	11	0.7	45	35000
	3.0×10^{17}		12		22	
450	2.5×10^{17}	2.3×10^{14}	21	1.0	8.0	11500
	4.5×10^{17}		21		4.5	
600	1.0×10^{18}	1.0×10^{15}	32	1.7	0.9	950
	2.5×10^{18}		33		0.75	

表 3

基板 温度 (°C)	ホール濃度 (個/cm ³)		ホール移動度 (cm ² /V・s)		抵抗率 (Ω・cm)	
	I n, C	C	I n, C	C	I n, C	C
	+ Zn過剰		+ Zn過剰		+ Zn過剰	
350	4.5×10^{16}	9.0×10^{13}	10.0	0.4	110	85000
	7.8×10^{16}		10.5		75	
400	0.3×10^{17}	1.2×10^{14}	14	0.7	65	35000
	1.8×10^{17}		13		33	
450	0.5×10^{17}	2.3×10^{14}	31	1.0	11	11500
	1.2×10^{17}		44		2.5	
600	0.2×10^{18}	1.0×10^{15}	41	1.7	0.6	950
	1.1×10^{18}		41		0.25	

産業上の利用可能性

本発明によれば、抵抗率が $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ よりも低い p 型 ZnO 単結晶が提供される。

- 5 この低抵抗の p 型 ZnO 単結晶を、既に得られている低抵抗の n 型単結晶 ZnO 薄膜と組み合わせることにより、エネルギーギャップの大きさを自由に制御できるようになる。これにより、可視から紫外領域に渡る光エレクトロニクス材料、注入型発光ダイオードや半導体レーザ等、として高性能なものが得られるようになる。特に、紫外領域での発振が可能な半導体レーザダイオードを、ZnO で作製することができるよう
- 10 になる。

さらに、本発明の低抵抗 p 型 ZnO 単結晶は、光電変換デバイス、例えば太陽電池用の低抵抗半導体として有用なものとなる。

本発明の方法によれば、本発明の p 型 ZnO 単結晶を容易に得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 酸化亜鉛 (ZnO) の単結晶中に、窒素 (N) からなる p 型ドーパントと、ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、および水素 (H) のいずれか一つ以上からなる n 型ドーパントとが含まれていることを特徴とする p 型 ZnO 単結晶。
5
2. 酸化亜鉛 (ZnO) の単結晶中に、炭素 (C) からなる p 型ドーパントと、ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、および水素 (H) のいずれか一つ以上からなる n 型ドーパントとが含まれていることを特徴とする p 型 ZnO 単結晶。
10
3. 酸化亜鉛 (ZnO) の単結晶中に、炭素 (C) からなる p 型ドーパントと、インジウム (In) からなる n 型ドーパントとが含まれていることを特徴とする p 型 ZnO 単結晶。
4. ホール濃度が 1×10^{17} (個/cm³) 以上であることを特徴とする請求の範囲第 1～3 項のいずれか 1 項に記載の p 型 ZnO 単結晶。
15
5. 電気抵抗率が $100 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも小さいことを特徴とする請求の範囲第 1～3 項のいずれか 1 項に記載の p 型 ZnO 単結晶。
6. 窒素 (N) からなる p 型ドーパントと、ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、および水素 (H) のいずれか一つ以上からなる n 型ドーパントとを、p 型ドーパント濃度が n 型ドーパント濃度より高くなるようにドーピングすることを特徴とする p 型 ZnO 単結晶の製造方法。
20
7. 炭素 (C) からなる p 型ドーパントと、ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、および水素 (H) のいずれか一つ以上からなる n 型ドーパントとを、p 型ドーパント濃度が n 型ドーパント濃度より高くなるようにドーピングすることを特徴とする p 型 ZnO 単結
25

晶の製造方法。

8. 炭素 (C) からなる p 型ドーパントと、インジウム (In) からなる n 型ドーパントとを、p 型ドーパント濃度が n 型ドーパント濃度より高くなるようにドーピングすることを特徴とする p 型 ZnO 単結晶の製造方法。

5

9. 亜鉛 (Zn) を酸素 (O) よりも過剰に供給することを特徴とする請求の範囲第 7 項または第 8 項記載の p 型 ZnO 単結晶の製造方法。

10. p 型ドーパントおよび n 型ドーパントを、p 型ドーパント濃度が n 型ドーパント濃度の 1.5 倍以上 5 倍以下となるようにドーピングす

10 ることを特徴とする請求の範囲第 6～8 項のいずれか 1 項に記載の p 型 ZnO 単結晶の製造方法。

11. 亜鉛 (Zn) および酸素 (O) と p 型ドーパントおよび n 型ドーパントとを同時に供給することにより、半導体基板上に、p 型ドーパントと n 型ドーパントとを含有する酸化亜鉛 (ZnO) の単結晶を成長さ

15 せることを特徴とする請求の範囲第 6～8 項のいずれか 1 項に記載の p 型 ZnO 単結晶の製造方法。

12. 半導体基板上に、p 型ドーパントと n 型ドーパントとを含有する酸化亜鉛 (ZnO) の単結晶を成長させた後、冷却し、さらに高温で電場をかけながら熱処理することを特徴とする請求の範囲第 11 項に記載

20 の p 型 ZnO 単結晶の製造方法。

13. p 型ドーパントおよび／または n 型ドーパントを、ラジオ波、レーザービーム、X 線、または電子線で電子励起することにより原子状で供給することを特徴とする請求の範囲第 11 または 12 項に記載の p 型 ZnO 単結晶の製造方法。

1 / 2

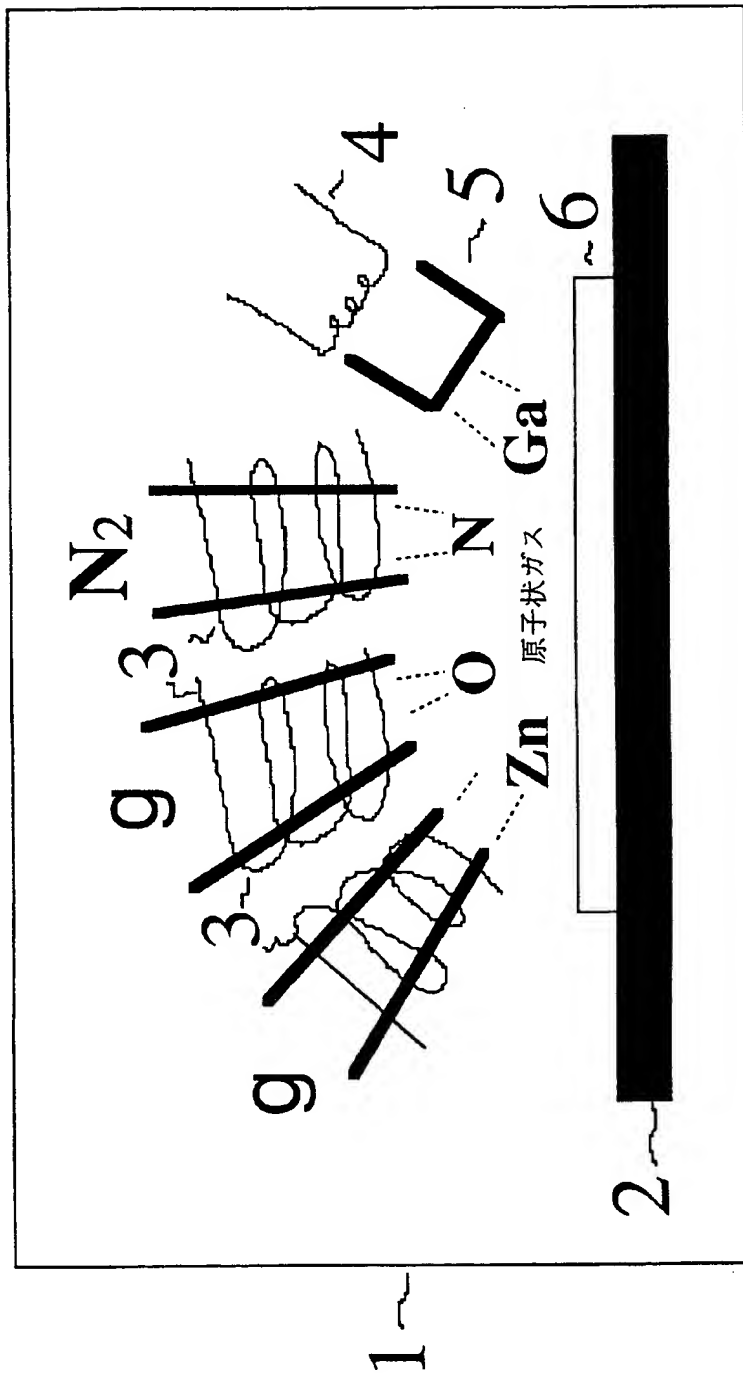
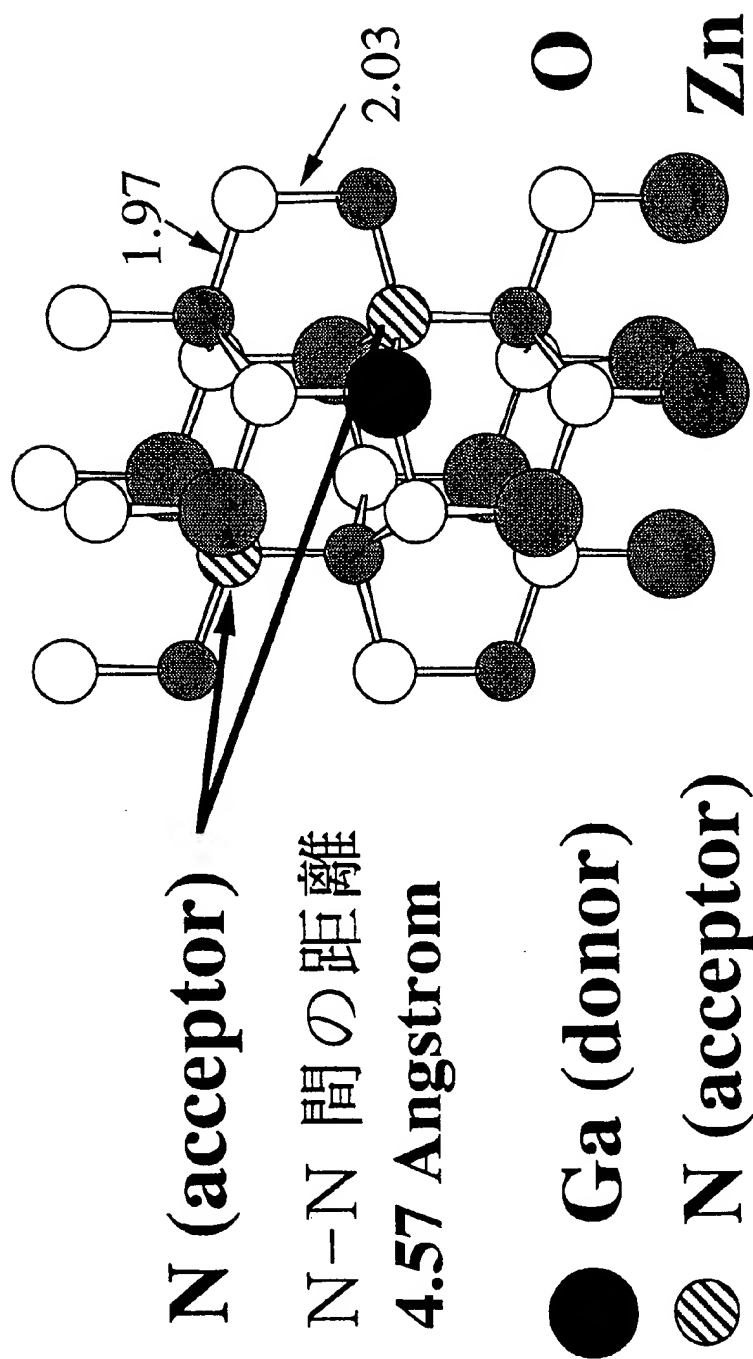


図 2



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/05581

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C30B29/16, H01L21/363

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B1/00-35/00, H01L21/203, H01L21/205,
H01L21/363, H01L21/365, H01L21/31,
H01L33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE,

「p-type, p(w)type, ZnO, zinc(w)oxide, N, nitrogen, C, carbon, film」

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	K. Minegishi et al., "Growth of p-type Zinc Oxide Films by Chemical Vapor Deposition", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 36, part 2, No. 11A, 1. Nov. 1997, pp. L 1453 - L 1455	1, 6, 11
X	pp. L 1453 右欄第15行 - pp. L 1454 左欄第4行,	5
A	pp. L 1454 右欄第9行 - pp. L 1455 左欄第2行 Table 1	2-4, 7-10, 12, 13
A	JP, 10-53497, A (科学技術振興事業団), 24.2月. 1998 (24.02.98) & EP, 823498, A1 & US, 5891243, A	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 11. 99

国際調査報告の発送日

30.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
五十橋 毅

4G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)